This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

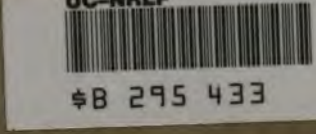
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QD
553
K55



$B 295 433

Die

# gegenwärtigen Anschauungen

über die

# Elektrolyse von Lösungen.

Vortrag

gehalten in der Sitzung des Elektrotechnischen Vereins
am 29. März 1887

von

**Friedrich Kohlrausch.**

BERLIN 1887.
Verlag von Julius Springer.

527e

REESE LIBRARY

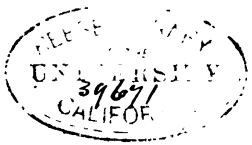
OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Received* Dec., 1889

*Accessions No.* 39671 *Shelf No.*

QD553
K55



# Die gegenwärtigen Anschauungen über die Elektrolyse von Lösungen.[1])

[F. Kohlrausch]
Berlin 1887

1. Als Grundlage der Anschauungen über das Wesen der Elektrolyse dient in der Hauptsache noch immer die von Grothufs kurz nach der Entdeckung der Wasserzersetzung [2]) aufgestellte Hypothese [3]). Während in den metallischen Leitern die Elektrizität sich längs der materiellen Körpertheile bewegt, ohne dafs die letzteren irgend eine dauernde Aenderung zu erfahren scheinen, so sind in den Elektrolyten die Körpertheile selbst die Träger der Elektrizitätsbewegung.

Das chemische Molekül scheidet sich in seinen positiven und seinen negativen Bestand-

---

[1]) Die Entdecker der einzelnen Thatsachen und Sätze sind in der Regel, um den Zusammenhang nicht zu stören, unter dem Texte genannt. — Zitate aus meinen eigenen Arbeiten sind mit F. K. bezeichnet. — Ein eingehender Bericht über neuere Literatur mit vielen Originalbeiträgen findet sich in dem Report der Brit. Assoc. für 1886 von Oliver Lodge, London 1887.

[2]) Nicholson und Carlisle, 1800, Gilbert's Annalen, VI, 340.

[3]) Grothufs, Gehlen's Journal, V, 1808.

theil, z. B. $Na$ und $Cl$, $Ag$ und $NO_3$, $Cu$ und $SO_4$. Diese Bestandtheile enthalten die positive und negative Elektrizität gesondert; sie werden dadurch Angriffspunkte für die elektrischen Scheidungskräfte, bewegen sich vermöge der letzteren in entgegengesetzter Richtung und tragen die Elektrizität durch die Flüssigkeit.

Im strengen Sinne sind also die Elektrolyte Nichtleiter. Der Transport der Elektrizität ist an die Bewegung der Materie geknüpft, nicht ganz unähnlich dem Transport der Wärme durch Strömungen in Flüssigkeiten oder Gasen.

2. Faraday's Gesetz. Dieser Hypothese wurde der quantitative Stempel aufgedrückt durch Faraday [4]). Dessen Gesetz, wenn wir uns zunächst blos an die Thatsachen halten, sagt: Wenn der elektrische Strom einen Körper (ein »elektrochemisches Element«) ausscheidet, so ist die ausgeschiedene Menge proportional der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge und unabhängig von der Verbindung, aus welcher die Ausscheidung erfolgt. [5]) Ob das Silber aus geschmolzenem Chlor- oder Jodsilber, ob es aus gelöstem Nitrat, Sulfat, Acetat oder auch Silbercyankalium ausfällt, stets ist mit dem Durchgang einer gleichen

---

[4]) Faraday, Exp. Researches, VII, 1834.

[5]) Wir schliefsen hier einige weniger einfache Verbindungen aus.

Elektrizitätsmenge die Ausscheidung der gleichen Silbermenge verbunden. Dasselbe gilt für andere Metalle, wie Kalium, Kupfer u. s. w., auch Wasserstoff. Auch die negativen Bestandtheile sind dem gleichen Gesetz unterworfen. Und zwar sind die an der Anode ausgeschiedenen Mengen der letzteren genau diejenigen, welche mit dem an der Kathode ausgeschiedenen positiven Bestandtheil vorher den Elektrolyt (Salz, Säure oder Base) bildeten.

In die Sprache der Chemie übertragen heifst dies: Dieselbe Elektrizitätsmenge scheidet unter allen Umständen einander äquivalente Mengen aus; sie löst eine gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten. Unter Beschränkung auf einwerthige Verbindungen kann man hierfür sagen: Dieselbe Elektrizitätsmenge zersetzt eine gleiche Anzahl von Molekülen.

Jedes Theilmolekül, es mag $H$, $K$, $Na$, $Ag$, $NH_4$ u. s. w., oder andererseits $Cl$, $J$, $NO_3$ u. s. w. heifsen, ist also bei seiner elektrolytischen Wanderung mit derselben positiven oder negativen Elektrizitätsmenge verbunden.

So oft man dieses Gesetz in früherer oder in neuerer Zeit geprüft hat [6]), je mehr Kritik auf die Ausschliefsung von Fehlerquellen verwendet worden ist, desto genauer hat sich das Gesetz bestätigt. Es enthält nicht, wie so viele andere Gesetze, eine Annäherung, sondern es

[6]) Faraday, Soret, Buff, Lord Rayleigh, Shaw u. A.

scheint absolut genau zu gelten. Und es ist um so merkwürdiger, als seine eigentliche Grundlage, der innere Zusammenhang zwischen der Elektrizitätsmenge und der molekularen chemischen Verwandtschaftseinheit, bis jetzt noch dunkel ist. Eine Aufklärung dieses Punktes wird für Elektrizitätslehre und Chemie von entscheidender Bedeutung sein.

3. Wanderung der Jonen. Zwanzig Jahre nach der Aufstellung dieses Gesetzes von der festen elektrolytischen Aktion wurde von Hittorf eine weitere Frage aufgeworfen und mit mustergültiger Logik, sowie mit einer vollendeten chemischen wie physikalischen Technik beantwortet, eine Frage, deren Erledigung erst den thatsächlichen Mechanismus der Elektrolyse von Lösungen klarlegen konnte.[7])

Das Faraday'sche Gesetz betrifft nur die an den Elektroden auftretenden Resultate der Elektrolyse. Nun könnte aber beispielsweise das Kupfer, welches aus wässeriger Lösung von Kupfersulfat ausfällt, daher stammen, daſs wirklich Kupfer in der Lösung zur Kathode wandert; ebensowohl aber auch daher, daſs der Bestandtheil $SO_4$ von der Kathode wegwandert und das Kupfer zurückläſst. Es können auch diese beiden möglichen Ursachen

---

7) Hittorf, Poggendorff's Annalen., LXXXIX, 177, 1853; XCVIII, 1, 1886; CIII, 1, 1858; CVI, 337, 1859. Eine Uebersicht in Wiedemann's Elektrizitätslehre, 3. Aufl., II, 585, 1883.

zusammenwirken. So wenig wie bei einer elektrischen Verschiebung in einem metallischen Leiter aus dem Resultat beurtheilt werden kann, ob positive Elektrizität in der einen, oder ob negative in der anderen Richtung, oder ob jede von ihnen gewandert ist; ebensowenig läfst sich aus den an den Elektroden freigewordenen Produkten die obige Frage für die Elektrolyse beantworten. Wohl aber ist mittels chemischer Analyse nach dem Stromdurchgang die Antwort zu geben.

Hittorf's Arbeiten lieferten das Ergebnifs, dafs jede von beiden Elektrizitäten sammt ihren Bestandtheilen in der Lösung wandert. Die Wege sind aber im Allgemeinen von ungleicher Länge. In einer verdünnten Kupfersulfatlösung z. B. legt der negative Bestandtheil $SO_4$ nahe den doppelten Weg zurück wie der positive Theil $Cu$ gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung.

Nun aber kommt dieses Verhältnifs 1 : 2 nicht etwa den beiden Jonen unter allen Umständen zu, sondern es ist nach der Natur des Elektrolytes und nach der Stärke der Lösung veränderlich.

Für eine Anzahl von Fällen sollen diese Verhältnisse durch eine graphische Darstellung übersichtlich gemacht werden (vgl. No. 5).

4. Molekulare Konzentration der Lösungen. Die Stärke der Lösungen soll in

dieser wie in den folgenden Darstellungen nicht nach dem Gewichtsgehalt, sondern nach dem Gehalt $m$ an elektrolytischen Molekülen angeordnet werden.[8]) Denn da nach Faraday das chemische Aequivalent für die Elektrolyse maſsgebend ist, so erscheint diese Darstellung als die einzig sachgemäſse. Dieselbe führt, wie sich später zeigen wird, in der That zu den übersichtlichsten Beziehungen.

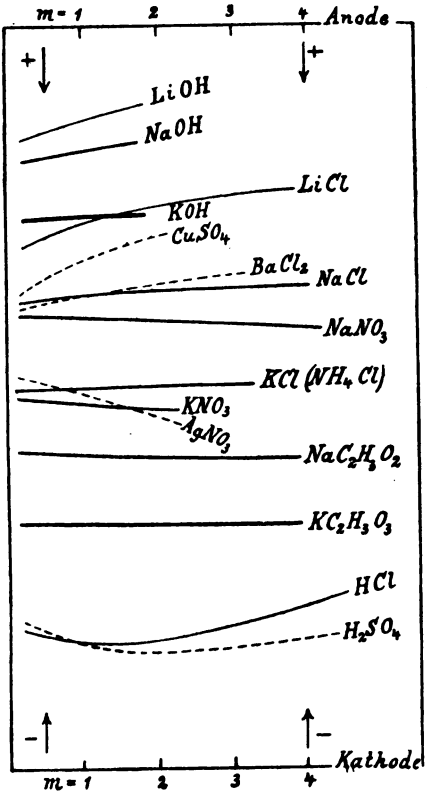
5. Weglängen der Jonen. Für eine Anzahl von Körpern werden die Ergebnisse von Hittorf's Beobachtungen durch Fig. 1 dargestellt.[9]) Denkt man sich zwei vertikal unter einander liegende Stückchen der unteren und der oberen Begrenzungslinie als Kathode und Anode, dazwischen eine Säule von der Höhe der Figur, gefüllt mit einer Flüssigkeit von derjenigen Molekularkonzentration $m$ (vgl. No. 4), welche der beigeschriebenen Zahl entspricht, so giebt die untere Strecke der Säule bis zu der mit dem Zeichen des gelösten Körpers

---

[8]) Diese Zahlen $m$ für den Molekulargehalt der Lösung sind aus dem Gehalt eines Liters an Grammen durch Division mit dem Molekulargewicht des Elektrolytes erhalten worden. Zweiwerthige Moleküle werden mit dem halben Molekulargewicht gerechnet, z. B. $H_2SO_4 = 98/2 = 49$; vgl. F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 145, 1879.

[9]) Die Resultate sind, besonders in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler, nicht so zahlreich, dafs die Kurven für alle Körper mit Sicherheit ausgezogen werden könnten. Ich habe Unebenheiten thunlichst ohne Willkür auszugleichen versucht. *KOH*, *Na OH*, *Li OH* und *Li Cl* nach Kuschel. (Wiedemann's Annalen, XIII, 289, 1881.)

Fig. 1.


m = 1
2
3
4
Anode
+
+
LiOH
NaOH
LiCl
KOH
CuSO4
BaCl2
NaCl
NaNO3
KCl (NH4 Cl)
KNO3
AgNO3
NaC2H3O2
KC2H3O3
HCl
H2SO4
−
−
Kathode
m = 1
2
3
4

versehenen Kurve den Weg des negativen Bestandtheiles (des Anions), die obere Strecke den zugehörigen Weg des positiven Bestandtheiles (des Kations) an. Mit anderen Worten, zwei gleichzeitig von den Elektroden ausgegangene Moleküle des Anions und des Kations begegnen sich in dem Punkte der betreffenden Kurve.

Man sieht, daſs in einer Lösung von $KCl$, $NH_4Cl$, auch $KNO_3$ und $AgNO_3$ beide Jonen ungefähr gleich rasch wandern und sich in der Mitte treffen, in $AgNO_3$ aber merklich mit wachsender Konzentration zu Ungunsten des Theiles $NO_3$ sich ändernd. Für $NaCl$ verhalten sich die Geschwindigkeiten etwa $Na : Cl = 1 : 2$, für $LiCl$ etwa $Li : Cl = 3 : 7$ und in starker Lösung noch ungleicher. In den essigsauren Salzen des Natriums und mehr noch des Kaliums wandert umgekehrt das Metall rascher als der Bestandtheil $C_2H_3O_2$.

Besonders groſs ist die Ungleichheit in den Wasserstoffverbindungen (Säuren), wo der Wasserstoff eine bis fünfmal gröſsere Geschwindigkeit besitzt als der negative Bestandtheil. In den Aetzalkalien $KOH$, $NaOH$ und besonders $LiOH$ ist die Geschwindigkeit des Metalles erheblich kleiner als diejenige des anderen Bestandtheiles. [10])

[10]) Wir unterstellen, daſs diese Körper sich in Metall und $OH$ zerlegen.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

6. Rolle des Lösungsmittels. Diese aus Hittorf's Versuchen gezogenen Schlüsse machen eine Voraussetzung, nämlich dafs das lösende Wasser an der Zersetzung nicht theilnimmt. Frühere Auffassungen, welche von dem Wasser als einem Leiter sprachen, gingen im Gegentheil oft dahin, dafs das Wasser der Elektrolyt sei und dafs die Ausscheidungsprodukte an den Elektroden theilweise sekundär, z. B. durch den naszirenden Wasserstoff, entständen. Soweit eine direkte Untersuchung dieser Frage möglich war, ist, wenigstens bei stärkeren Lösungen, von Hittorf nachgewiesen worden, dafs das Wasser nicht merklich mitleitet. [11])

In der That stammt auch unstreitig das sogenannte Leitungsvermögen des »Wassers« immer von den schwer zu beseitigenden Verunreinigungen des letzteren. Durch sorgfältige Behandlung läfst sich Wasser darstellen, von welchem eine 1 mm lange Säule denselben Widerstand darbietet, wie eine Kupferleitung gleichen Querschnittes von einer Länge gleich der Mondbahn, so dafs reines Wasser als ein Nichtleiter angesehen werden kann. [12])

7. Die Elektrolyse entsteht durch Mischung. Das Verhalten des Wassers ist nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Verhaltens der Körper.

[11]) Hittorf, Poggendorff's Annalen, CIII, 36, 1858.
[12]) F. K., Wiedemann's Annalen, XXIV, 48, 1885.

Alle Flüssigkeiten (metallische Leiter natürlich ausgeschlossen) sind für sich in gewöhnlicher Temperatur sehr schlechte Leiter. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. A. sind allbekannte Beispiele. Aber auch wasserfreie Essigsäure, Chromsäure, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff [13]) leiten nur wenig. Selbst Schwefelsäure ($H_2 SO_4$) hat ein sehr geringes Leitungsvermögen.

Erst durch Mischung (Lösung) entstehen gut leitende Elektrolyte. [14]) Eine bestleitende wässerige Lösung von Schwefelsäure leitet etwa 100 mal, eine solche von Essigsäure gar 30 000 mal, eine von Salzsäure wahrscheinlich ähnlich vielfach besser als die reinen Säuren. Ja man hat gefunden, dafs auch der Zusatz von Alkohol zum Wasser des letzteren Leitungsvermögen vergröfsern kann. [15])

8. Metallische Leitung. Noch eine weitere Folgerung läfst sich hier mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit ziehen. Man hat früher wohl die Auffassung gehabt, als ob die Elektrolyse nur eine Art von Nebenprodukt des Stromes sei, als ob die wandernde Elektrizität durch eine Art von Reibung die Bestandtheile der Flüssigkeit mitnehme. Diese viel besprochene Annahme einer merklichen »metallischen« Leitung in einem

[13]) Nach Faraday, Hittorf, Gore, Bleekrode.
[14]) F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 271, 1876.
[15]) E. Pfeiffer, Wiedemann's Annalen, XXV, 232, 1885.

Elektrolyt ist nach der jetzigen Kenntnifs der Verhältnisse unstatthaft. [16])

Auch dieser Satz stimmt mit einem ganz allgemeinen Verhalten der Körper überein, wonach nämlich die Durchsichtigkeit niemals mit »metallischer« Leitungsfähigkeit eines Körpers vereinigt vorkommt. Die elektrolytische Leitung dagegen wird von Licht- und Wärmestrahlungsverhältnissen nicht beeinflufst. [17])

9. Leitungsvermögen. Ohm'sches Gesetz. Die Erforschung des Verhaltens der Elektrolyte läfst sich erweitern, vereinfachen und in Anbetracht der Schwierigkeit der chemischen Untersuchung auch verfeinern durch eine genaue Bestimmung des Leitungsvermögens.

Bei dieser Untersuchung hat sich zunächst, man möchte fast sagen, seltsamer Weise, gezeigt, dafs die Gesetze, welche die Leitung der Elektrizität in Metallen beherrschen, auch für die Ströme im Elektrolyt in allen untersuchten Fällen ihre Gültigkeit bewahren. Jeder zersetzbare Körper hat im Sinne des Ohm'schen Gesetzes seinen bestimmten Widerstand. Man kann das Leitungsvermögen des Elektrolytes ebenso wie dasjenige eines metallischen Leiters in einer bestimmten Zahl ausdrücken, z. B.

---

[16]) Buff, Poggendorff, Hittorf, v. Helmholtz u. A.
[17]) F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 29, 1879; Bidwell, Report. Brit. Assoc., 1886, 309.

durch Vergleichung mit Quecksilber. Die Bewegung der Elektrizität zusammen mit den elektrolytischen Bestandtheilen erleidet demnach eine Widerstandskraft, welche ebenso der Geschwindigkeit genau proportional ist wie die Kraft, welche der Bewegung der bloſsen Elektrizität in den Metallen widersteht. Selbst elektromotorische Kräfte von 1 Milliontel Volt auf eine Flüssigkeitssäule von 1 cm Länge wirken nach dem Ohm'schen Gesetz, und auch ein Einfluſs der Trägheit der Masse hat sich selbst bei sehr kurz dauernden oder rasch wechselnden Strömen nicht nachweisen lassen.[18])

10. Allgemeine Thatsachen des Leitungsvermögens. Setzt man zu Wasser einen Elektrolyt, so entsteht ein zunächst mit dem Gehalt der Lösung stetig wachsendes Leitungsvermögen. Aus der Thatsache aber, daſs unvermischte Flüssigkeiten stets schlecht leiten, läſst sich folgern, daſs das Leitungsvermögen für ein bestimmtes Mischungsverhältniſs ein Maximum erreichen und von da an bei weiterem Zusatz des Elektrolytes wieder abnehmen wird. Dies findet sich bei allen hinreichend löslichen Körpern bestätigt.

Im Zusammenhang hiermit ist in allen Fällen beobachtet worden, daſs gleich von Beginn an

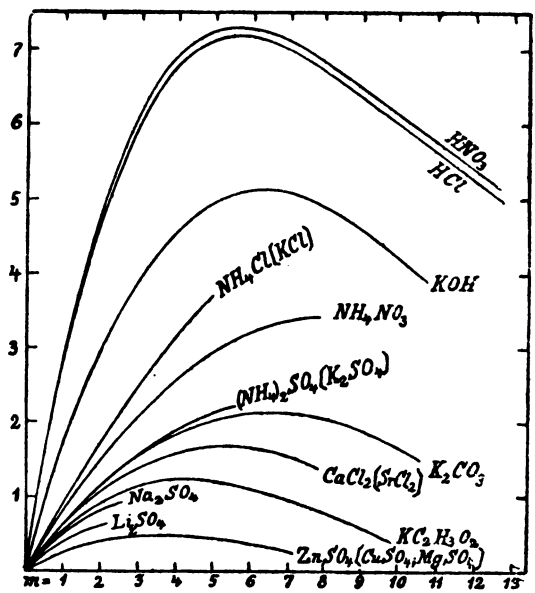
---

[18]) Kohlrausch und Nippoldt, Poggendorff's Annalen, CXXXVIII, 370, 1869; Cohn, Wiedemann's Annalen, XXI, 667, 1884.

das Leitungsvermögen mit dem Gehalt der Lösung verzögert ansteigt.

11. Beispiele.[19]) Stellt man den Molekulargehalt $m$ (vgl. No. 4) der Lösung als

Fig. 2.




[19]) Gröfstentheils nach F. K., Wiedemanns Annalen, VI, 148 und Tafel I und II, 1879. Die Kurven gelten für 18°; 1 mm der Ordinate bedeutet 1 Milliontel vom Leitungsvermögen des Quecksilbers. Die bestleitenden Elektrolyte haben bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_{14000}$ vom Quecksilber.

Abszisse, das zugehörige Leitungsvermögen als Ordinate dar, so entstehen für eine Anzahl von Lösungen die Kurven von Fig. 2.

Dieselben, obwohl sie sehr verschiedenartigen Stoffen zugehören, bewahren offenbar einen gemeinsamen Charakter.[20]) Vor Allem zeigt sich auch, dafs chemische Aehnlichkeit der Körper eine ähnlich verlaufende Leitungsfähigkeit bedingt. Ammoniak- und Kalisalze verhalten sich im Allgemeinen so nahe gleich, dafs in dem Mafsstabe der Figur eine Trennung der Kurven nicht ersichtlich ist. Die Sulfate von Magnesium, Zink und Kupfer werden durch dieselbe Kurve dargestellt. Die einbasischen Mineralsäuren, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und Salpetersäure, fallen fast zusammen. Auch die Salze der letzteren Säuren mit demselben Metall sind wenig verschieden.[21])

12. Temperatureinflufs. Elektrolyte unterscheiden sich von den Metallen dadurch, dafs erstens ihr Leitungsvermögen mit steigen-

---

[20]) Ordnet man anstatt nach äquivalenten Gehalten die Lösungen z. B. nach dem gewöhnlichen Prozentgehalt an, so fehlt diese Uebersichtlichkeit. Die Kurven schneiden sich vielfach und die Uebereinstimmung chemisch verwandter Körper geht verloren; ein weiterer Beweis dafür, dafs in der Elektrolyse das chemische Aequivalent die mafsgebende Rolle spielt.

[21]) Diese Beziehungen vgl. bei F. K. und Grotrian, Poggendorff's Annalen CLIV, 236, 1875; F. K. ib. CLIX, 268, 1876; Wiedemann's Annalen, VI, 148, 1879.

der Temperatur nicht abnimmt, sondern zunimmt, und dafs zweitens der Einfluſs ein vielfach gröſserer ist. Bei 40° ist das Leitungsvermögen gegen 0° im Durchschnitt schon verdoppelt. Das Wachsthum geschieht meistens ziemlich gleichmäſsig. Die unter No. 11 genannten Beziehungen werden durch den starken Temperatureinfluſs nicht beeinträchtigt, da einander nahe stehende Körper sich auch der Temperatur gegenüber ähnlich verhalten. Daher bleiben die Uebereinstimmungen, welche in gewöhnlicher Temperatur gelten, auch für andere Temperaturen bestehen.

Alle verdünnten Salzlösungen zeigen einen nicht sehr verschiedenen Temperatureinfluſs auf ihr Leitungsvermögen, etwa $\frac{1}{38}$ bis $\frac{1}{46}$ für einen Grad. Die Wasserstoffverbindungen (Aetzalkalien, Säuren und saure Salze) werden weniger stark beeinfluſst, nämlich um $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$.

Als eine merkwürdige Beziehung allgemeiner Art ist noch hervorzuheben, dafs die Leitungsvermögen in höherer Temperatur sich einander annähern. [22])

13. Schwefelsäure. In mehrfacher Hinsicht lehrreich ist das Verhalten der Schwefelsäure (Fig. 3).[23]) Das Leitungsvermögen wächst,

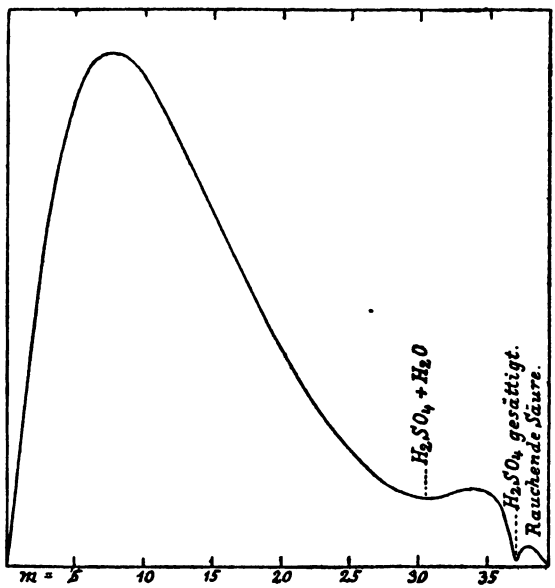
---

[22]) F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 191, 196, 1879.

[23]) F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 233, 1876; W. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, XVII, 69, 1882.

wie bei anderen Körpern, zunächst mit dem Gehalt verzögert an, bis (bei etwa 30 % Gehalt an $H_2SO_4$ oder $m = 8$) ein Maximum erreicht ist. Der Abfall von diesem Punkte

Fig. 3.




bis zur gesättigten Säure ($H_2SO_4$) erfolgt aber nicht stetig, sondern nach Erreichung eines Minimums (für 85 % $H_2SO_4$) findet zunächst noch ein Ansteigen statt, ehe ein

starker Abfall bis zum Sättigungspunkte folgt. Das Minimum entspricht demjenigen Mischungsverhältnifs zwischen Wasser und Säure, welches sich in der krystallisirbaren chemischen Verbindung $H_2O + H_2SO_4$ darstellt. Also erscheint auch hier in demjenigen Zustande, wo das Ganze nicht eine Mischung, sondern eine chemische Verbindung ist, das Leitungsvermögen verkleinert.

Vielfach kleiner noch ist dasselbe für die chemisch festere Verbindung $H_2SO_4$. Setzt man dann dieser gesättigten Säure Anhydrid ($SO_3$) hinzu, so hebt sich für die nun rauchende Säure zunächst noch einmal das Leitungsvermögen, um dann schliefslich fast auf Null zu sinken.

Dafs die erwähnten beiden Minima für $H_2O + H_2SO_4$ und $H_2SO_4$ nicht noch kleiner sind, hängt damit zusammen, dafs diese Verbindungen schon in gewöhnlicher Temperatur nicht sehr fest sind, sondern durch Dissoziation abgespaltenes Wasser enthalten.

Mit den Kurven für Salpetersäure und Salzsäure fällt diejenige für Schwefelsäure nicht zusammen; eine Bestätigung der chemischen Anschauung über eine andere Konstitution dieser (zweibasischen) Säure.

In äufserster Verdünnung dagegen findet sich wieder nahe Uebereinstimmung (vgl. Fig. 4),

wonach die Schwefelsäure mit sehr viel Wasser den einbasischen Säuren ähnlich zu werden scheint.

14. Einfluſs der Zähigkeit oder inneren Reibung. Ein Zusammenhang des Leitungswiderstandes mit der mechanischen Zähigkeit der Lösungen ist unbestreitbar. Erstens nämlich ordnen sich die Salze bezüglich ihres Leitungsvermögens im Ganzen ebenso an, wie in Bezug auf ihre Fluidität.[24]) Auch tritt das Maximum des Leitungsvermögens im Allgemeinen bei Elektrolyten von gröſserer Zähigkeit ihrer Lösung früher ein als bei anderen. Ferner findet man z. B. an der Schwefelsäure für das in No. 13 erwähnte Minimum des Leitungsvermögens eine maximale Zähigkeit.

Endlich zeigt sich ein auffälliger Zusammenhang zwischen dem vermindernden Temperatureinfluſs auf die Zähigkeit und den Leitungswiderstand. Beide sind überhaupt von ähnlicher absoluter Gröſse, und verschiedene Elektrolyte ordnen sich bezüglich beider Einflüsse ungefähr in dieselbe Reihe ein.[25])

---

[24]) G. Wiedemann, Poggendorff's Annalen, XCIX, 228, 1856; Grotrian, Poggendorff's Annalen, GLVII, 237, 1876. Beobachtungen, welche Herr Kreichgauer auf meine Veranlassung an vielen gleichartigen Lösungen ($m = 1$) angestellt hat, geben fast dieselbe Reihenfolge der Zähigkeit wie des Leitungswiderstandes. Herr Arrhenius bestätigte dieses Resultat (Rep. Brit. Assoc., 1886, 387).

[25]) Grotrian, l. c. und CLX, 238, 1877; Wiedemann's Annalen, VIII, 529, 1879; Stephan, Wiedemann's Annalen, XVII, 673, 1882.

Man hat bekanntlich den Versuch gemacht, aus verschiedenen optischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Körper die absolute Gröfse der Moleküle zu bestimmen. Es würde hiernach z. B. ein Milligramm Wasser etwa 10 bis 20 Trillionen Moleküle enthalten. Nun läfst sich die bewegende Kraft, welche die elektrische Spannungsdifferenz in einem Stromkreise ausübt, in mechanischem Mafse ausdrücken. Macht man die Annahme, dafs die elektrolytische Reibung von gleicher Gröfsenordnung sei wie die mechanische Reibung, so läfst sich berechnen, wie dick die einzelne Schicht von Molekülen sein mufs, um den wirklich beobachteten Leitungswiderstand zu ergeben. Man findet hieraus die Ausdehnung eines Moleküls von ähnlicher Gröfse, wie durch die anderen Berechnungsmethoden. [26])

Man kennt eine Anzahl von Fällen, in denen auch erstarrte Körper noch elektrolytisch leiten können. Ebenso ist merkwürdig, dafs durch Zusatz von Gelatine erstarrte Lösungen sich von den flüssigen Lösungen in Bezug auf ihr Leitungsvermögen wenig unterscheiden. [27]) Ein Beweis gegen die Verwandtschaft zwischen Zähigkeit und Leitungswiderstand liegt hierin

[26]) F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 207, 1879.

[27]) Buff, Lieb. Annalen, XC, 257, 1854; Beetz, Poggendorff's Annalen, XCII, 457, 1854; Jubelband, 23, 1874; E. Wiedemann, ib., CLIV, 318, 1875; W. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, XVII, 642, 1883; Warburg, ib., XXI, 622, 1884, u. A. Arrhenius, Report. Brit. Assoc., 344, 1886.

indessen vorläufig nicht, denn mechanische Festigkeit und Zähigkeit sind nicht identische Eigenschaften und gelatinöse Körper sind jedenfalls nicht homogen.

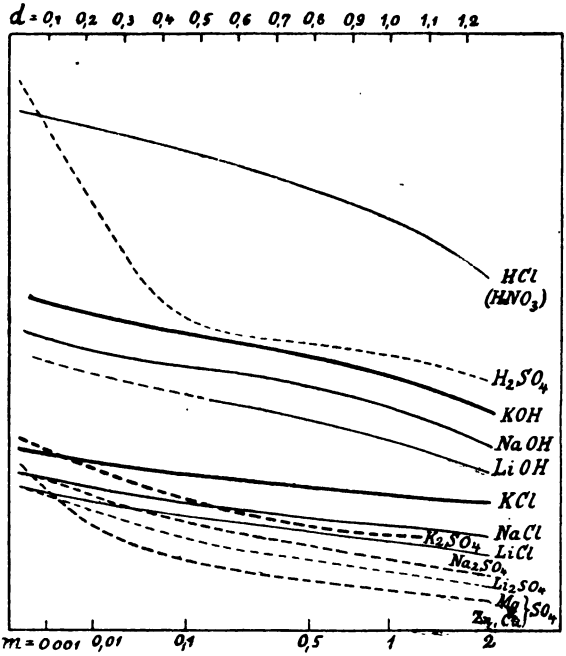
15. Spezifisches Leitungsvermögen, lineare Dichtigkeit der Moleküle. Wäre das Leitungsvermögen dem Gehalt an elektrolytischen Bestandtheilen proportional, so müfste Fig. 2 gerade Linien enthalten. Die Krümmung der Kurven zeigt, dafs die später hinzukommenden Theile das Leitungsvermögen nicht in gleichem Mafse vermehren wie die anfänglichen. Diese Verhältnisse lassen sich durch folgende abgeänderte Darstellungsweise am einfachsten übersehen.

Erstens soll nicht das Leitungsvermögen $k$, sondern dessen Verhältnifs zu dem Gehalt $m$ der Lösung, d. h. das »spezifische Leitungsvermögen« des Elektrolytes in dieser Lösung eingetragen werden. Diese Gröfse $k/m$ kann man offenbar als die Beweglichkeit der elektrischen Bestandtheile auffassen. Zweitens soll die Konzentration der Lösung nicht wie bisher durch den Gehalt $m$ in der Volumeneinheit charakterisirt werden, sondern durch die lineare Dichtigkeit $d$ der elektrolytischen Moleküle, d. h. durch die Anzahl derselben, welche durch eine Linie von der Längeneinheit getroffen werden, die man durch die Lösung zieht.[28])

[28]) $d$ wird dargestellt durch $\sqrt[3]{m}$. F. K., Wiedemann's Annalen, XXVI, 197 und Tafel II, 1885.

Diese lineare Dichtigkeit ist also in untenstehender Figur die Abscisse, das spezifische

Fig. 4.




Leitungsvermögen $k/m$ die Ordinate. Die Neigung der Kurven gegen die Abscisse zeigt (sowie in Fig. 2 deren Krümmung), dafs die

Beweglichkeit $k/m$ mit wachsender Dichte abnimmt. Man sieht aus der jetzigen Darstellung sofort, dafs diese Abnahme bei vielen Elektrolyten ungefähr der linearen Dichtigkeit proportional stattfindet. Eine Näherungsformel für das Leitungsvermögen $k$ als Funktion vom Lösungsgehalt $m$ ist also bei diesen Körpern gegeben durch:

$$\frac{k}{m} = a - b \cdot m^{\frac{1}{3}}.$$

Bei den Sulfaten, besonders bei denjenigen von Magnesium, Zink und Kupfer, ist der Abfall in grofser Verdünnung beträchtlicher als später. Ganz abnorm verhält sich die Schwefelsäure selbst, deren Kurve aus zwei ganz verschiedenen Theilen zu bestehen scheint.[29])

16. Zusammenhang des Leitungsvermögens mit den Wanderungszahlen. Vergleicht man die in Fig. 4 dargestellten Leitungsvermögen zuerst nach den positiven Jonen, so sind die besten Leiter die Wasserstoffverbindungen (Säuren). Die Salze leiten beträchtlich schlechter; sie ordnen sich durchweg in der Reihenfolge $K$ (oder $NH_4$), $Na$, $Li$. Die

[29]) Die Kurven, insbesondere diejenigen für Säuren und Basen, sind für den Anfang unter der Annahme ausgezogen, dafs die beobachtete anfängliche, nach unten konkave Krümmung sekundären Ursprunges ist. F. K., l. c., S. 198 und Tafel II. Vgl. über verdünnte Lösungen auch Lenz, Mém. St. Petersburg, XVII, 1878; Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad. Handl., VIII, 1884; Bouty, Ann. d. chim. (6), III, 1884; Ostwald, Journ. prak. Chem., XXX, 226, 1884; XXXI, 437, 1885; XXXII, 300, 1885.

Folge *K*, *Na*, *Li* spricht sich auch in den Aetzalkalien aus.

Betrachtet man nun in Fig. 1 z. B. die Gruppe der Chlorverbindungen, so ist relativ zu der Geschwindigkeit des Chlors diejenige des Wasserstoffes bei weitem am gröfsten; dann folgt Kalium, dann Natrium, endlich Lithium. Ebenso verhalten sich die anderen Verbindungen, z. B. mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Auch die drei Aetzalkalien halten dieselbe Reihenfolge *KOH*, *NaOH*, *LiOH*.

Faſst man die negativen Bestandtheile ins Auge, so leiten die Verbindungen desselben Metalles mit *OH* am besten, dann folgen diejenigen mit *Cl* u. s. w. Beträchtlich weiter unten stehen die essigsauren Verbindungen (vgl. $KC_2H_3O_2$ in Fig. 2). Aus Fig. 1 zeigt sich entsprechend, daſs bei gleichem Metall die von dem negativen Bestandtheile zurückgelegte, in der Figur von unten zu rechnende Wegstrecke für *OH* am gröfsten, für *Cl* u. s. w. kleiner, und am kleinsten für $C_2H_3O_2$ ist.

Diese Thatsachen kann man dahin zusammenfassen, daſs Wasserstoff überhaupt am leichtesten beweglich ist, demnächst *K*, dann *Na* und endlich *Li*. Von den negativen Theilen ist *OH* am beweglichsten, dann folgt *Cl* u. s. w., zum Schluſs $C_2H_3O_2$.

Das Leitungsvermögen setzt sich aus diesen einzelnen Beweglichkeiten der Jonen zusammen.

17. Die unabhängige Beweglichkeit der Jonen in verdünnter Lösung. Dem vorigen läfst sich für verdünnte Lösungen von Elektrolyten mit einwerthigen Säuren eine einfache quantitative Fassung geben. Nämlich jeder Bestandtheil besitzt seine eigenthümliche Beweglichkeit, gleichgültig, in welcher Verbindung er vorhanden ist.[30])

Die Zahlen für diese Beweglichkeiten lauten, wenn wir die Konzentration $m = 0{,}1$ (je nach dem Aequivalentgewicht etwa $\frac{1}{4}$ bis 2 % Gewichtsgehalt entsprechend) zu Grunde legen[31]):

| $K$ | $NH_4$ | $Na$ | $Li$ | $Ag$ | $H$ | $Ba$ | $Mg$ | $Zn$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 51 | 50 | 33 | 25 | 42 | 272 | 31 | 25 | 24, |

| $Cl$ | $J$ | $NO_3$ | $ClO_3$ | $C_2H_3O_2$ | $OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| — 54 | 54 | 48 | 43 | 27 | 146. |

Durch Addition der beiden Beweglichkeiten entsteht das spezifische Leitungsvermögen (z. B. $KCl$ 51 + 54 = 105; $AgNO_3 = 42 + 48 = 90$; $NaC_2H_3O_2$ 33 + 25 = 58; $HCl = 272 + 54 = 326$ u. s. w.) für den Gehalt $m = 0{,}1$.

Die relativen Wege beider Jonen werden durch Division erhalten (z. B. $K : Cl = 51 : 54$; $Ag : NO_3 = 42 : 48$; $K : C_2H_3O_2 = 51 : 27$; $H : Cl = 272 : 54$).

---

[30]) F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 168, 1879; XXVI, 213, 1885.

[31]) Diese Konzentration ist gewählt worden, weil für noch verdünntere Lösungen die Wanderungszahlen zum gröfsten Theil unbekannt sind.

Die so berechneten Zahlen stimmen mit den beobachteten nahe überein.[32])

Mehrwerthige Säuren und ihre Salze lassen sich in dieses System einstweilen nicht einfügen. Wenn die Beobachtungen für sehr grofse Verdünnungen durchgeführt sein werden, fällt vielleicht diese Beschränkung.

18. Absolute Geschwindigkeit der Jonen. Aus den obigen Zahlen, denen das mit $10^7$ multiplizirte spezifische Leitungsvermögen, bezogen auf Quecksilber, zu Grunde liegt, lassen sich mit Zuhülfenahme des elektrochemischen Aequivalentes und des Verhältnisses Ohm/S.-E. die absoluten Geschwindigkeiten berechnen, welche die Jonen durch eine bestimmte elektrische Triebkraft erhalten. Nimmt man z. B. die Kraft 1 Volt auf 1 mm Länge an, so findet man die absoluten Geschwindigkeiten der Jonen nach der Stromrichtung in mm/sec., indem man die Zahlen der Tabelle durch 900 dividirt.[33]) Dies giebt z. B. für Wasserstoff 0,3,

---

[32]) Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 74, 1887, hat soeben noch eine gröfsere Anzahl von Säuren und Salzen untersucht und den Satz von der unabhängigen Beweglichkeit bestätigt gefunden. Im Allgemeinen besitzen hiernach zusammengesetztere Säureradikale eine kleinere Beweglichkeit; z. B. findet man für die Radikale der Fettsäuren:

| Ameisensäure | Essigsäure | Propionsäure | Buttersäure | Valeriansäure |
|---|---|---|---|---|
| $CHO_2$ | $C_2H_3O_2$ | $C_3H_5O_2$ | $C_4H_7O_2$ | $C_5H_9O_2$ |
| — 37 | 27 | 23 | 20 | 18. |

[33]) F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 202, 1879. Ol. Lodge hat ganz kürzlich den Versuch gemacht, solche Geschwindigkeiten direkt zu ermitteln. Rep. Brit. Assoc., 389, 1886.

für Kalium oder Chlor 0,06, für Lithium 0,028 mm/sec. Die Zahlen gelten natürlich für Lösungen vom Gehalt $m = 0{,}1$ und würden für sehr verdünnte Lösungen um 10 bis 20 % gröfser ausfallen. [34])

Es ist neuerdings die Ansicht ausgesprochen worden, dafs in alleräufserster Verdünnung aller wässerigen Salzlösungen von gleichem Molekulargehalt gleich gut leiten, und dafs alsdann die Geschwindigkeiten beider Jonen gleich grofs sein müsse. [35]) Bewiesen ist dieses einfache Verhalten aber keineswegs; alle bekannten Thatsachen sprechen vielmehr durchaus dagegen.

Merkwürdig erscheint allerdings, dafs einige Körper, welche in stärkerer Lösung schlechter leiten (Sulfate und Schwefelsäure) sich in grofser Verdünnung den anderen nähern. [36]) Die innere Bedeutung dieser Thatsache zu er-

[34]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, hierzu eine Bemerkung zu machen. Selbstverständlich darf man die elektrolytischen Bewegungen sich nicht so vorstellen, als ob in jedem Augenblicke alle Theilmoleküle dieselbe Geschwindigkeit besäfsen. Vielleicht bewegt sich durch den Strom zur Zeit immer nur eine, möglicherweise recht beschränkte Anzahl. Auch wird deren Geschwindigkeit keineswegs überall gleich sein, ja nicht einmal blos in der Richtung der treibenden Kraft stattfinden, da ja die sonstigen Molekularbewegungen mitwirken. Obige Zahlen bedeuten also nur die mittlere Geschwindigkeitskomponente aller Theilmoleküle in der Stromrichtung. Dies ist aber auch das einzige, was wir feststellen können und was für die gesammte Stromstärke in Betracht kommt. Vgl. hierüber Clausius, Poggendorff's Annalen, CI, 347, 1857.

[35]) Bouty, Ann. de chim., III, 12, 1884.

[36]) Lenz, Mém., St. Petersburg, XVII, 1878; Bouty, l. c.

REESE LIBRARY
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA



kennen, ist erst möglich, wenn man über die in verdünnter Lösung unter Umständen merklich werdende Mitwirkung des Wassers nähere Aufschlüsse besitzt.

19. Leitungsvermögen und Diffusion. Die Elektrolyse beruht auf der getrennten Wanderung der Theilmoleküle. Die Verschiebung der ganzen Moleküle in der Flüssigkeit ist unter dem Namen Diffusion bekannt; dieselbe wird wesentlich durch die Molekularbewegung der Wärme veranlafst. Verschiedene Körper haben bekanntlich im Wasser ein sehr ungleiches Diffusionsvermögen. Es ist von Interesse, dafs gut leitende Elektrolyte meist auch stark diffundirende Körper sind, und umgekehrt. Die leichte elektrolytische Beweglichkeit der Theilmoleküle fällt also mit einer grofsen Beweglichkeit auch der ganzen Moleküle zusammen. [37])

20. Leiter niederer Ordnung. Eine grofse Anzahl von Wasserstoffverbindungen, Säuren wie Basen, zeigt ein unvergleichlich viel kleineres Leitungsvermögen, wie die bisher behandelten; z. B. einerseits Schwefelwasserstoff, Blausäure, Borsäure, Kohlensäure, auch Essigsäure, andererseits Ammoniak und auf beiden Seiten viele organische Substanzen. Wässerige Lösungen dieser Körper leiten im Allgemeinen so vielmal schlechter als die

[37]) Long, Wiedemann's Annalen, IX, 613, 1880.

früheren — bestleitende Essigsäure- oder Ammoniaklösung z. B. etwa 500 mal schlechter als die Mineralsäuren oder Aetzkali —, dafs man gar nicht den Versuch machen kann, sie mit jenen in Parallele zu stellen. Mit einander aber geben diese Säuren und Basen Salze — z. B. essigsaures Ammon —, deren Leitungsvermögen dem der früher behandelten Salze nicht nachsteht.

Hierzu ist Folgendes gefunden worden, was eine Aufklärung des Verhaltens anbahnen kann.

Erstlich hört dieser grofse Unterschied in grofser Verdünnung auf.[38]) Eine Spur Essigsäure oder Ammoniak in Wasser gelöst giebt ein Leitungsvermögen von derselben Ordnungsgröfse wie eine äquivalente Menge der guten Leiter. Eine zahlenmäfsige Untersuchung dieses wichtigen Verhaltens wird durch die Unmöglichkeit der Herstellung reinen Wassers erschwert. Jedenfalls aber bestehen jene grofsen Unterschiede nur für stärkere Lösungen.

21. Leitungsvermögen und chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Zweitens hat sich eine interessante Beziehung des elektrischen Leitungsvermögens zu der chemischen Wirksamkeit dieser Stoffe gezeigt. Starke

[38]) F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 263, 1875; Wiedemann's Annalen, VI, 189, 1879; ib., XXVI, 205, 1885; Ostwald, Journ. prakt. Chem., XXXI, 437, und XXXII, 300, 1885.

Säuren nennt man diejenigen, welche rasch angreifen. Dazu gehören Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. Essigsäure wirkt langsamer. Diese Reaktionsgeschwindigkeit läfst sich z. B. an der Zeit beobachten, welche die Säuren zur Inversion von Rohrzucker oder zu ähnlichen, langsam verlaufenden Vorgängen bedürfen.

Die Beobachtungen haben ergeben, dafs das Leitungsvermögen der Säuren und Basen ungefähr mit deren Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnifs steht.[39])

22. Dissoziation. Aktive Moleküle. Eine theoretische Unterlage für das gemeinsame Wachsthum von Reaktionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen kann in einer von Clausius schon früher ausgeführten Bemerkung gesucht werden.[40]) Die chemischen Affinitätskräfte sind ohne Zweifel von grofser Stärke. Besteht nun ein Elektrolyt aus lauter chemisch geschlossenen Molekülen, so wäre zu erwarten, dafs eine elektrochemische Zersetzung erst eintreten könnte, wenn die elektrische Scheidungskraft eine gewisse Gröfse besitzt. Dafs im Gegentheil das Ohm'sche Gesetz für Elektrolyte seine Geltung bewahrt und Zersetzung bereits für elektromotorische Kräfte

---

[39]) Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad., Bd. 8, No. 14, S. 12, 1884; Ostwald, Journ. prakt. Chem., XXX, 93, 1884; vgl. auch Hittorf, Wiedemann's Annalen, IV, 391, 1878.

[40]) Clausius, Poggendorff's Annalen, CI, 338, 1857.

von beliebig geringer Gröfse eintritt (vgl. No. 9), scheint dieser Folgerung zu widersprechen. Clausius nimmt deswegen an, dafs in einem Elektrolyt nicht ein solches stabiles Gleichgewicht bestehe, sondern dafs von den gelösten Molekülen eine Anzahl, etwa durch die Mitwirkung des Wassers dissoziirt sei, und dafs die freien Theilmoleküle die ersten wirksamen Angriffspunkte für die elektrischen Kräfte darbieten, an denen die Zersetzung sich einleitet und von denen sie sich durch Auswechselung auf die anderen Theile überträgt.

So würde der Grad der Dissoziation, die Anzahl der freien Moleküle für das Leitungsvermögen von günstiger Wirkung sein. Macht man nun aufserdem die Annahme, dafs auch die chemische Aktion einer Säure u. s. w. nicht von den geschlossenen, sondern von den dissoziirten Molekülen ausgeht, welche hiernach die eigentlich »aktiven« wären, so findet der Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen und Reaktionsgeschwindigkeit also einen inneren Erklärungsgrund.[41])

---

Das wissenschaftliche Ziel der Lehre von der Elektrolyse besteht in der Zurückführung der elektrochemischen Erscheinungen auf mechanische Vorgänge und auf mechanische oder elektromechanische Gesetze.

---

[41]) Arrhenius, l. c., S. 5.

Im Vorigen ist jedenfalls eine Anzahl von Handhaben gegeben, mittels deren man versuchen kann, sich dem Ziele anzunähern. Die Erreichung desselben würde mehr noch als für die Elektrolyse selbst von der höchsten Bedeutung für die Molekularphysik und die Chemie sein.

Das Wesen einer »Lösung« ist noch dunkel; ebenso wenig wissen wir über die schliefsliche Natur der chemischen Kräfte. Ohne Zweifel besteht ein naher Zusammenhang zwischen den letzteren und der Elektrizität.

Die Elektrolyse ist eines der einfachsten und einschneidendsten Werkzeuge, mit welchem wir dem Wesen der Substanz näher kommen können. Die Vereinigung der Chemie mit der Physik auf dem fruchtbaren Forschungsgebiete stellt die bedeutendsten Erfolge in Aussicht.

Gedruckt in der Reichsdruckerei.